

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

WPI Acc No: 1989-065807/ 198909

Preparing organic amorphous film - by vacuum evaporation while irradiating light, to produce solar cells etc.

Patent Assignee: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP (NITE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1018441	A	19890123	JP 87172970	A	19870713	198909 B
JP 2627619	B2	19970709	JP 87172970	A	19870713	199732

Priority Applications (No Type Date): JP 87172970 A 19870713

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 1018441 A 12

JP 2627619 B2 10 Previous Publ. patent JP 1018441

Abstract (Basic): JP 1018441 A

An organic cpd. is vacuum evapd. to form anorganic amorphous film while light is irradiated.

Light is pref. irradiated on the organic films deposited on a substrate. Light is irradiated both on the organic films deposited and the gaseous raw organic cpd. through the substrate. Light is irradiated on the organic cpd. placed on a heating boat. Light is irradiated on at least one of the organic cpds. when a number of organic cpds. are vacuum evaporated. Source material is pref. spiropyran, stilbene, azobenzene or fulguide, vacuum evaporated.

USE/ADVANTAGE - Amorphous transparent organic films are formed by vacuum evaporation. Resist films, organic film solar cells, photochromic films or optical disc media can be produced in a dry process.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-18441

⑤Int.Cl.  
B 01 J 19/12識別記号  
厅内整理番号  
G-6639-4G

④公開 昭和64年(1989)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑤発明の名称 有機非晶質膜作製方法

②特 願 昭62-172970

②出 願 昭62(1987)7月13日

⑥発明者 吉田 卓史 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑥発明者 森 中 彰 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑥発明者 舟 越 宣 博 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑦出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑧代理人 弁理士 中本 宏 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

有機非晶質膜作製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 真空蒸着法による薄膜形成法において、有機物に光を照射しながら蒸着し非晶質膜を得ることを特徴とする有機非晶質膜作製方法。

2. 该光照射を、蒸着中の気相状態となつてゐる有機物に対して照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

3. 该光照射を、蒸着中の基板に照射し、堆積しつつある有機薄膜に照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

4. 该光照射を、蒸着中の基板を通した光で、堆積した有機薄膜と気相状態の有機物の両方に照射しながら行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

5. 该光照射を、蒸着中の加熱ポート上の有機

物に光を照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

6. 该蒸着で、同時に数種類の有機物を蒸着させる場合には、少なくとも1種類の有機物に光を照射しながら蒸着を行う特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の有機非晶質膜作製方法。

7. 该有機物として、光照射により構造変化を行う有機物である、スピロビラン類、スチルベン類、アゾベンゼン類又はフルギド類を用いる特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、光を照射するとその光を吸収して色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する有機物を用い、その真空蒸着膜がガラス状の非晶質薄膜と成るよう<sup>す</sup>薄膜作製法に関する。

## 〔従来の技術〕

有機物の薄膜作製方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、スピンドルコート法、ディップボーリング法、ラングミニアーブロジエット(Langmuir-Blodgett)(LB)法等がある。

このうち、真空蒸着法は溶媒や分散剤等を使用せず、乾式(ドライ)プロセスで薄膜を作製できるため、膜厚を簡単に制御でき、しかも多層薄膜や数種類の有機物を任意の割合で混合した混合薄膜を作製することができる。

また、蒸着の際に昇華精製プロセスが必然的に加わるために、不純物を含まない純粋な物質から成る薄膜を得ることができる。

しかしながら、減圧下における沸点や昇華温度付近まで加熱しなければならないため、有機物によつては熱分解してしまうものがあつた。また、有機物の種類によつては真空蒸着法により作製した薄膜が、微結晶を含んだり多結晶薄膜となり不透明な有機薄膜しか得られない物も多数存在する。更に、真空中ではガラス状の非晶質薄膜であつても、空気中にさらすと結晶化

作製方法に関する発明であつて、真空蒸着法による薄膜形成法において、有機物に光を照射しながら真空蒸着を行うことを特徴とする。

本発明は、光を照射するとその光を吸収して色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する有機物に、光を照射しながら真空蒸着を行い、ガラス状の非晶質薄膜を得ることを最も主要な特徴とする。

従来の真空蒸着法では、結晶化によりほとんどの有機物が白濁化していた。しかし、本発明を用いれば、該有機物が吸収する光を照射することにより、有機物の色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化するため、結晶構造を変化させ、従来の技術では得られなかつた有機非晶質薄膜を得ることができる。

しかも、非晶質薄膜となることにより、該化合物の結晶構造に比べて、非晶質薄膜内では、該化合物分子の回りに自由な空間(free volume)が存在するようになる。

そのため、スピロビラン類のフォトクロミズ

が発生、進行し、白濁化・不透明化する有機物があつた。

光照射により分子構造を変化させてフォトクロミズムを示す有機物、例えば、スピロビラン類及びフルギド類(ビス・メチレン・コハク酸無水物の総称)、シス・トランス異性変化を示す代表的な有機化合物、例えば、アゾベンゼン類及びステルベン類は、その蒸着膜のほとんどが微結晶性の不透明な薄膜となつてしまい、上記に示したような、いかなる薄膜作製方法を用いてもガラス状の非晶質薄膜を作製することは困難であつた。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

本発明は、有機物の真空蒸着法による有機薄膜作製法において、従来技術では結晶化や酸化、分解のためにガラス状の非晶質薄膜を得られない有機物でもガラス状の非晶質薄膜を作製することが可能な真空蒸着法を提供することにある。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明を概説すれば、本発明は有機非晶質膜

ムに伴う分子構造変化が容易にでき、フォトクロミズムの効率が、結晶性の薄膜に対し、飛躍的に増大する。また、光照射により分子構造変化、シス・トランス異性変化を示す代表的な化合物ステルベン類及びアゾベンゼン類の量子収率は、結晶性の薄膜に対し、非晶質薄膜内では飛躍的に増大する。

更に、光照射により、分子運動を伴つて(E)→(Z)異性化する代表的な化合物、フルギド類の量子収率は、結晶性の薄膜に対し、非晶質薄膜内では、飛躍的に増大する。

有機物に対する光照射は真空蒸着装置中のいかなる状態の有機物に対して行つてもよい。例えば、気相状態となつている有機物、蒸着中の加熱ポート上にある有機物、蒸着中の基板上にあり薄膜を形成している有機物に対して行つてよい。また、その光照射は透明な基板を用い基板を通して有機物に光照射してもよい。更に、本発明による作製法で、同時に数種類の有機物を蒸着させる場合には、少なくとも1種類の有

機物に光を照射しながら蒸着を行うのがよい。

本発明方法で使用する光とは可視光に限らないが、高エネルギーであると有機物が分解する恐れがあるので、一般に紫外光領域から赤外光領域に入る光源を用いるのが望ましい。

本発明において用いる、光照射によつて色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する化合物としては、スピロビラン類、フルギド類、ステルベン類及びアゾベンゼン類を挙げることができる。

スピロビラン類の例としては下記表1に示す名称、基本構造式を持つ化合物を挙げることができる。

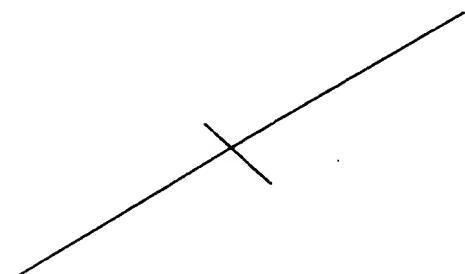


表 1 (続き)

化合物名	基本構造式
スピロインドリノフェナントロビラン	
スピロインドリノアントラビラン	
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-ベンゾチアソリン]	
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-ベンゾオキソリン]	
スピロ[ベンゾチアソリン-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b]-1,4-オキソリン]	

表 1

化合物名	基本構造式
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-インドリン]	
スピロインドリノナフトビラン	
スピロベンゾインドリノベンゾビラン	

表 1 (続き)

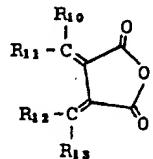
化合物名	基本構造式
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-ナフト[2,3-d]オキソリン]	
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-ナフト[2,1-d]オキソリン]	
スピロ[インドリン-2,2'-ビラノ[3,2-H]キノリン]	
スピロ[インドリン-2,2'-[3H]-ナフト[2,1-b]-1,4-オキソリン]	
スピロ[インドリン-2,2'-[2H]-ビラノ[3,4-b]ピリジン]	
スピロ[インドリン-2,2'-[2H]-ビラノ[3,2-b]ピリジン]	
スピロ[インドリン-2,2'-[2H]-ビラノ[3,2-b]ピリジン]	

表 1 (続き)

化合物名	基本構造式
スピロ[インドリン-2,2'-[2H]-ビラノ[3,2-c]キノリン]	
スピロ[2H-1,4-ベンゾキサジン-2,2'-インドリン]	
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-[2H]キノリン]	
スピロ[3H-ナフト[2,1-b]ビラン-3,2'-[2H]キノリン]	
スピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-[2H]ビリジン]	
スピロ[3H-ナフト[2,1-b]ビラン-3,2'-[2H]ビリジン]	

トロ基、水酸基、ヘロゲン、アミノ基、モノ若しくはジ-置換アミノ基を示す)

フルギド類としては下記に示す基本構造式を持つ化合物を挙げることができる。



(式中 R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub> は同一又は異なり、水素又は置換基を示すが、少なくとも 1 個は芳香族環を有する基である)

#### 【実施例】

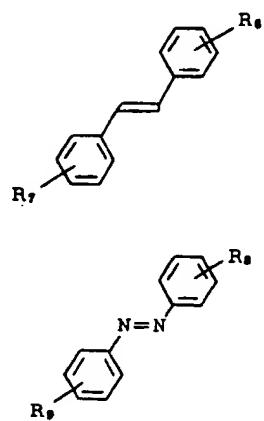
以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 実施例 1

第1図は、実施例1で使用する有機非晶質膜作製装置の断面概略図である。第1図において符号11はペルシャー、12は基板、13は紫

前記各式において R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub> は同一又は異なり水素又は低級アルキル基、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は同一又は異なり、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、ヘロゲンを示す。

また、ステルベン類及びアゾベンゼン類としては下記に示す、基本構造式を持つ有機化合物を挙げることができる。

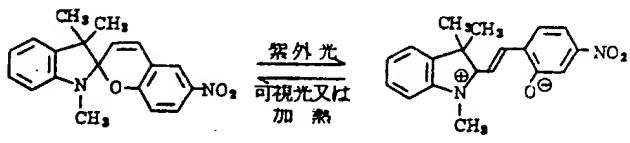


(上記各式において、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub> は同一又は異なり、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニ

トロ基、水酸基、ヘロゲン、アミノ基、モノ若しくはジ-置換アミノ基を示す)

フルギド類としては下記に示す基本構造式を持つ化合物を挙げることができる。

外光、14は超高压水銀灯、15はスリット、16は試料、17は加熱ポート、18は加熱温度制御装置、19は石英製窓、20は色ガラスフィルターを意味する。有機物は紫外光照射により分子構造の変化する 1; 3; 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾビラン-2,2'-インドリン] (略号: NBPS) を用いた。その構造変化を下記式で示す。



スピロビラン形

メロシアニン形

第1図中 18 の加熱温度制御装置によつて第1図中 17 の加熱ポートを 170°C にし、真空度は  $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては 500 W の超高压水銀灯の 360 nm の輝線を用いて、蒸着中の気相状態である NBPS に紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。NBPS は前記式に示

すように、紫外光を照射すると分子構造を変化させスピロビラン形からメロシアニン形となる。このNBPSを通常の真空蒸着法により蒸着すると結晶化によつて不透明な薄膜しか得られなかつた。しかしながら、本発明法による第1図の構成のよう、紫外光を照射しながら蒸着をするとNBPS分子の構造がスピロビラン形からメロシアニン形となり、しかも、対イオン形となるため、その極性も変化することから結晶化を防ぎ、その結果、ガラス状の有機非晶質薄膜を初めて得ることができた。

第2図に通常の真空蒸着法により作製したNBPS薄膜と本発明により得られたNBPS薄膜のそれぞれの表面の凹凸を接触型、表面粗さ測定器によつて調べた結果をスペクトル図として示す。第2-1図は従来の方法で得たNBPS薄膜の表面、第2-2図は本発明による方法で得たNBPS薄膜の表面である。明らかに本発明による方法で作製したNBPS薄膜の方が結晶化していないために表面の凹凸がなく、滑らかであ

NBPS薄膜と本発明により得られたNBPS薄膜のそれぞれの赤外吸収(IR)スペクトルを波数( $\text{cm}^{-1}$ 、横軸)と相対強度(縦軸)との関係のグラフとして示す。第4-1図は従来の方法で得たNBPS薄膜のIRスペクトル、第4-2図は本発明による方法で得たNBPS薄膜のIRスペクトルである。第4-1図ではスピロビラン形に基づく吸収、 $690\text{ cm}^{-1}$ 、(面外屈曲、シス- $\text{CH}=\text{CH}-$ )、 $820\text{ cm}^{-1}$ (CH面外変角、トリ置換アルケン、 $>\text{C}=\text{CH}-$ )、 $1280\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C非対称伸縮、環式エーテル)、 $1340\text{ cm}^{-1}$ ( $>\text{N}-\text{CH}_3$ )、 $1650\text{ cm}^{-1}$ (C=C伸縮、シス- $\text{CH}=\text{CH}-$ )が認められる。これに対し、第4-2図のIRスペクトルでは、メロシアニン形に基づく吸収、 $1690\text{ cm}^{-1}$ (C=C伸縮、トランス- $\text{CH}=\text{CH}-$ )が出現し、スピロビラン形に基づく上記の吸収が消滅している。このことから、本発明による方法で作製したNBPS薄膜は、従来の方法では得られなかつたメロシアニン形のまま基板上に堆積していることが分かつ

ることが分かる。また第3図に従来の方法(破線)と、本発明による方法(実線)とで得たNBPS薄膜の吸収スペクトル図(横軸は波長(㎚)、縦軸は吸光度を示す)を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。従来の方法で得たNBPS薄膜は結晶化により白濁し不透明なため測定波長全域にわたつて、光の散乱による吸光度の増加が観察された。それに対し、本発明による方法で得られたNBPS薄膜はメロシアニン形による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、メロシアニン形による吸収も加熱又は可視光照射により、NBPSを可視光領域では無色であるスピロビラン形に戻すことによつて減少し第3図、実線に示す様に無色透明なガラス状NBPS蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なフォトクロミズムを示すNBPS非晶質薄膜を初めて得ることができた。

第4図に通常の真空蒸着法により作製した

NBPSのメロシアニン形は分子内双性(Zwitter)イオンであるため、蒸着時の分子間相互作用がスピロビラン形とは異なり、主に極性が増加する効果により、結晶化しないで有機非晶質薄膜を得られたことがIRスペクトルからも分かつた。

#### 実施例2

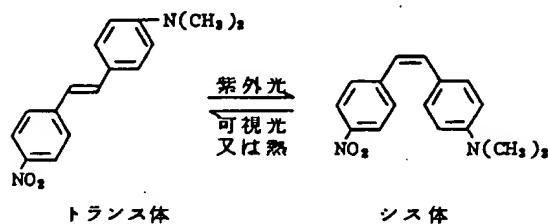
第5図は実施例2で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面略図である。第5図において符号51は500Wの超高圧水銀灯、52は光反射ミラー、53は365㎚の紫外光を透過するガラス製ペルジャー、54は石英基板、55は試料、56は加熱ポート、57は加熱温度制御装置、58は光板、59は色ガラスフィルターを意味する。基板に透明な石英基板を用い、基板の後方から光を照射し、石英基板上に堆積しつつある薄膜と蒸着中の気相状態である試料及び、加熱ポート上の試料に光を照射した。蒸着試料は実施例1と同様にNBPSを用い、諸条件も実施例1と同じにした。この膜に透明な基

板に直接、光を照射しても実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

## 実施例3

第6図は実施例3で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面概略図である。第6図において符号61は500Wの超高压水銀灯、62は光反射ミラー、63は365nmの紫外光を透過するガラス製ベルジャー、64はシリコン(Si)基板、65は試料、66は加熱ポート、67は加熱温度制御装置、68は光線、69は色ガラスフィルターを意味する。この場合には基板に不透明なSi基板を用いているため、基板側から光を照射し、Si基板上に堆積しつつある薄膜に紫外光を照射した。蒸着試料は実施例1と同様にNBPSを用い、諸条件も実施例1と同じにした。この様に不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

物試料は光照射によりシス・トランス異性変化をする化合物、4-ニトロ-4'-ジメチルアミノスチルベン(略記:NDASB)である。その構造変化を下記式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第1図中17の加熱ポートを80°Cにし、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500Wの超高压水銀灯の360nmの輝線を用いて、蒸着中の気相状態であるNDASBに紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。NDASBは前記式に示すように、紫外光を照射するとシス・トランス異性により、分子構造を変化させる。このNDASBは通常の真空蒸着法によつて蒸着すると、結晶化により不透明な薄膜しか得られなかつた。

た。

## 実施例4

第7図は実施例4で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面概略図である。第7図において符号71は500Wの超高压水銀灯、73は365nmの紫外光を透過するガラス製ベルジャー、74は基板、75は試料、76は加熱ポート、77は加熱温度制御装置、78は光線、79は色ガラスフィルターを意味する。試料は実施例1と同様にNBPSを用いた。NBPSは蒸着する際に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例4においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるNBPSに紫外光を照射し、実施例1と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

## 実施例5

第1図に示した装置を使用した。用いた有機

しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとNDASB分子の構造がシス体からトランス体へと変化し、その結晶構造も変化させるため、NDASBのガラス状有機非晶質薄膜を得ることができた。

第8図は、従来の方法(破線a)と、本発明による方法(実線b)とで得たNDASB薄膜の吸収スペクトル図(横軸は波長(nm)、縦軸は光学密度(Optical Density, OD)を示す)を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。従来の方法で得たNDASB膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全域にわたつて、光の散乱による光学密度(OD)の増加が観察された。それに對し、本発明による方法で得られたNDASB薄膜はシス体による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、シス体による吸収も加熱又は可視光照射により、NDASBをトランス体に戻すことで減少し、第8図、実線cに示すようにガラス状NDASB蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外

光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なシス $\rightleftharpoons$ トランス異性変化を示すNDASB非晶質薄膜を初めて得ることができた。

## 実施例 6

第5図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例5と同様にNDASBを用い、諸条件も実施例5と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例 7

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例5と同様にNDASBを用い、諸条件も実施例5と同じにした。このように不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例 8

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例5と同様にNDASBを用いた。NDASBは蒸着す

1図中17の加熱ポートを80℃にし、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500Wの超高圧水銀灯の360nmの輝線を用いて、蒸着中の気相状態であるアゾベンゼンに紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。アゾベンゼンは前記式に示すように、紫外光を照射するとシス・トランス異性により、分子構造を変化させる。このアゾベンゼンは通常の真空蒸着法によつて蒸着すると、結晶化により不透明な薄膜しか得られなかつた。

しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとアゾベンゼン分子の構造がシス体からトランス体へと変化し、その結晶構造も変化させるため、アゾベンゼンのガラス状有機非晶質薄膜を得ることができた。

第9図は、従来の方法(破線)と、本発明による方法(実線)とで得たアゾベンゼン薄膜の吸収スペクトル図[横軸は波長(nm)、縦軸は光学密度(Optical Density, OD)を示す]

る際に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例8においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるNDASBに紫外光を照射し、実施例5と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例 9

第1図に示した装置を使用した。用いた有機物試料は光照射によりシス・トランス異性変化をする代表的な化合物アゾベンゼンである。その構造変化を下記式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第

を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。

従来の方法で得たアゾベンゼン薄膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全域にわたつて、光の散乱による光学密度(OD)の増加が観察された。

それに対し、本発明による方法で得られたアゾベンゼン薄膜はシス体による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、シス体による吸収も加熱又は可視光照射により、アゾベンゼンをトランス体に戻すことで減少し、第9図、実線に示すようにガラス状アゾベンゼン蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なシス $\rightleftharpoons$ トランス異性変化を示すアゾベンゼン非晶質薄膜を初めて得ることができた。

## 実施例 10

第5図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件

も実施例9と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例9で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例11

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件も実施例9と同じにした。このように不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例9で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例12

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例9と同様にアゾベンゼンを用いた。アゾベンゼンは蒸着する際に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例12においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるアゾベンゼンに紫外光を照射し、実施例9と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポートの試料に直接光照射しても、実

施例9で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

ギドは前記式に示すように、紫外光を照射すると分子構造を変化させる。このフリルフルギドを通常の真空蒸着法により蒸着すると結晶化によつて不透明な薄膜しか得られなかつた。しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとフリルフルギド分子の構造が変化し、その結晶構造も変化させるため、フリルフルギドのガラス状有機非晶質薄膜を初めて得ることができた。

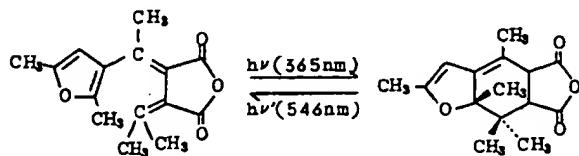
第10図は、従来の方法(破線a)と、本発明による方法(実線b)とで得たフリルフルギド薄膜の吸収スペクトル図(横軸は波長(㎚)、縦軸は光学密度(Optical Density, OD)を示す)を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。従来の方法で得たフリルフルギド薄膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全般にわたつて、光の散乱による光学密度(OD)の増加が観察された。

それに対し、本発明による方法で得られたフリルフルギド薄膜は(2)体による吸収以外の領域

で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例13

第1図に示した装置を使用した。有機物は紫外光照射により分子構造の変化する(E)- $\alpha$ -2,5-ジメチル-3-フリルエチリデン(7,7-ジメチルメチレン)コヘク酸無水物(略称:フリルフルギド)を用いた。その構造変化を下記式で示す。



第1図中1-8の加熱温度制御装置によつて第1図中1-7の加熱ポートを200℃にし、真空中度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500Wの超高压水銀灯の360 nmの輝線を用いて、蒸着中の気相状態であるフリルフルギドに紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。フリルフル

ギドは全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、(2)体による吸収も加熱又は可視光照射により、フリルフルギドを(1)体に戻すことでも減少し、第10図、実線bに示すようにガラス状フリルフルギド蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆な(1)→(2)変化を示すフリルフルギド非晶質薄膜を初めて得ることができた。

## 実施例14

第5図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用い、諸条件も実施例13と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

## 実施例15

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用い、諸条件も実施例13と同じにした。このように不透

明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例16

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用いた。フリルフルギドは蒸着する際に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例16においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるフリルフルギドに紫外光を照射し、実施例13と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の有機非晶質膜作製方法を用いることにより、従来の薄膜作製方法では、非晶質の薄膜を得ることが困難であ

いることができ、高分子分散媒体等を用いる必要がなく、非晶質の単独の薄膜なので、高S/N比を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第5図、第6図及び第7図は本発明で使用する有機非晶質薄膜作製装置の1例の断面概略図、第2-1図は従来の方法によるNBPS真空蒸着膜の接触型表面粗さ測定スペクトル図、第2-2図は本発明によるNBPS非晶質蒸着薄膜の接触型表面粗さ測定スペクトル図、第3図はNBPS真空蒸着薄膜の吸収スペクトル図、第4-1図は従来の方法で作製したNBPS真空蒸着薄膜の赤外吸収(IR)スペクトル図、第4-2図は本発明によるNBPS非晶質蒸着薄膜の赤外吸収(IR)スペクトル図、第8図、第9図及び第10図は本発明の真空蒸着薄膜の1例の吸収スペクトル図である。

11: ベルジヤー、12、64: 基板、13: 紫外光線、14、51、61、71: 500W超高压水銀灯、15: スリット、16、55、

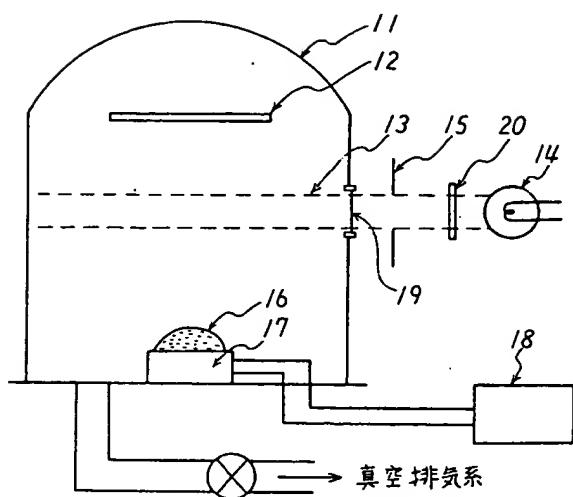
つた化合物も、ガラス状の透明な非晶質膜を、形成させることができるようになつた。したがつて、従来、真空蒸着が不可能であつた化合物も蒸着が可能となり、現在、湿式でしか薄膜が得られなかつた有機物も乾式で薄膜化が可能となる。本方法を用いることにより、レジスト材料等の乾式薄膜化に大きな効果を期待できる。

また、光照射により、有機物が励起状態のままで薄膜化されるため、従来の方法で作製した薄膜では実現し得なかつた機能、例えば、有機物太陽電池の作製等が可能となる。

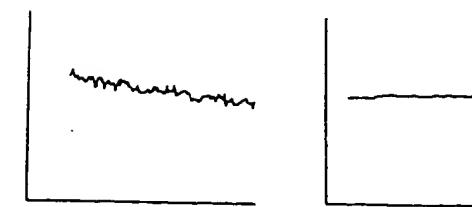
更にまた、実施例で示したように、従来の方法では結晶化し白濁化してしまい、不透明な薄膜となるNBPS膜及びフリルフルギド膜、更にNDASB膜及びアソベンゼン膜は、本発明によれば、非晶質になり、しかも透明な非晶質のまま、紫外光、可視光(又は加熱)により可逆な変化、すなわち色の着色・消色、いわゆるフォトクロミズム又はシス・トランス異性変化を効率よく示すので、替换え型の光ディスク媒体として用

65、75: 試料、17、56、66、76: 加熱ポート、18、57、67、77: 加熱温度制御装置、19: 石英窓、52、62: 光反射ミラー、53、63、73: ガラス製ベルジヤー、54、74: 石英基板、58、68、78: 光線、20、59、69、79: 色ガラスフィルター。

特許出願人	日本電信電話株式会社
代理人	中本 宏
同	井上 昭
同	吉嶋 桂

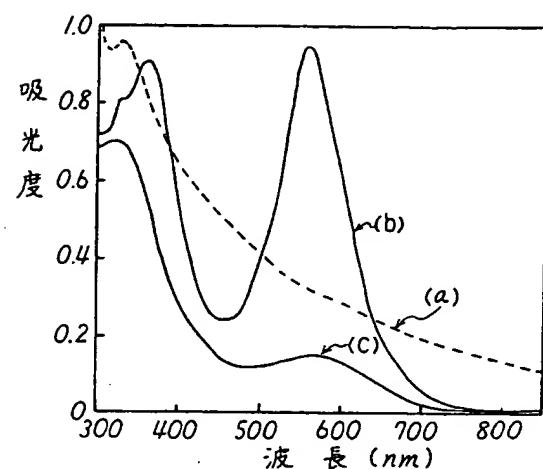


第 1 図

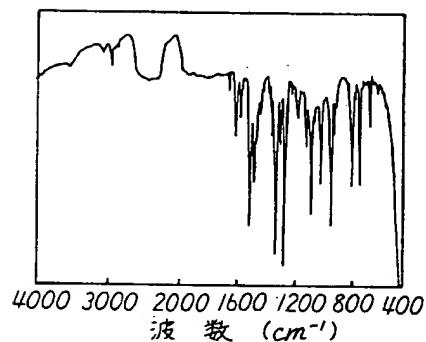


第 2-1 図

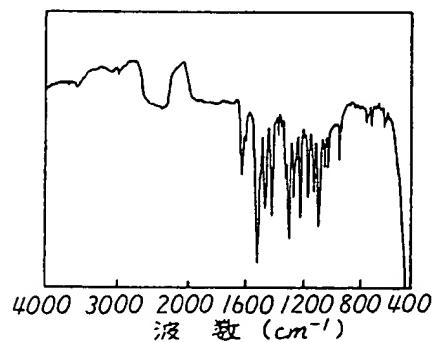
第 2-2 図



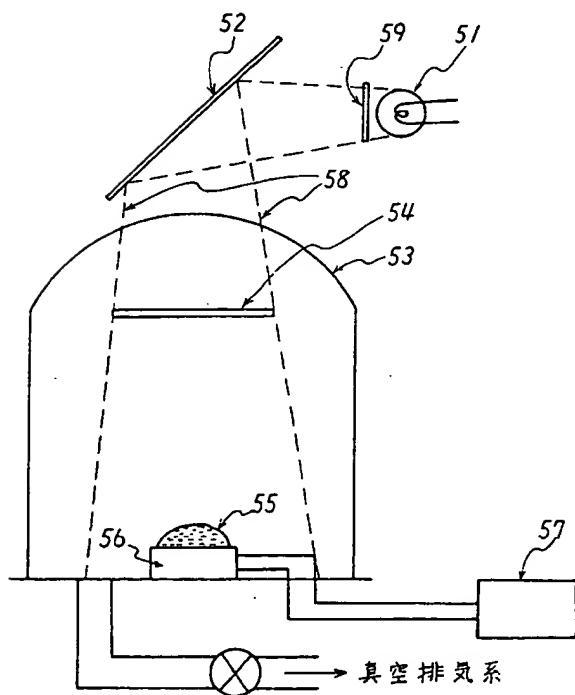
第 3 図



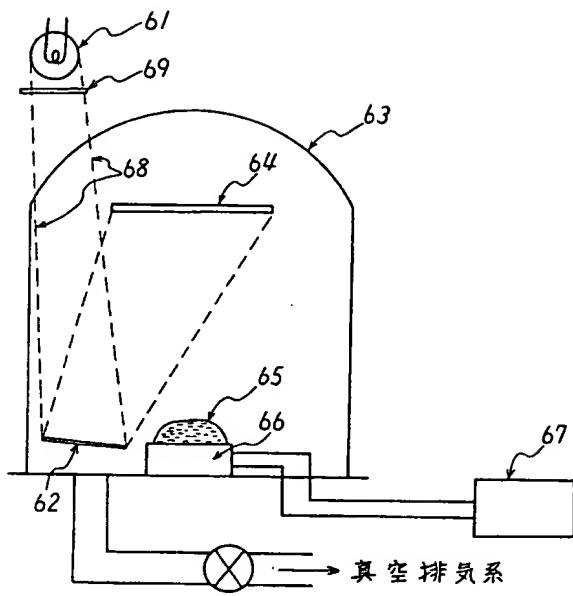
第 4-1 図



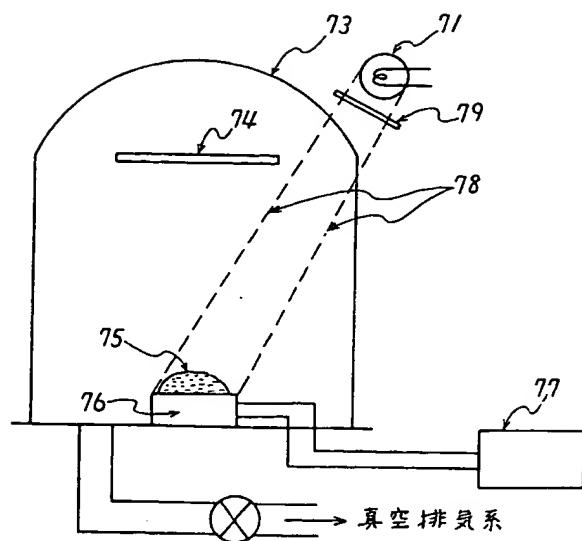
第 4-2 図



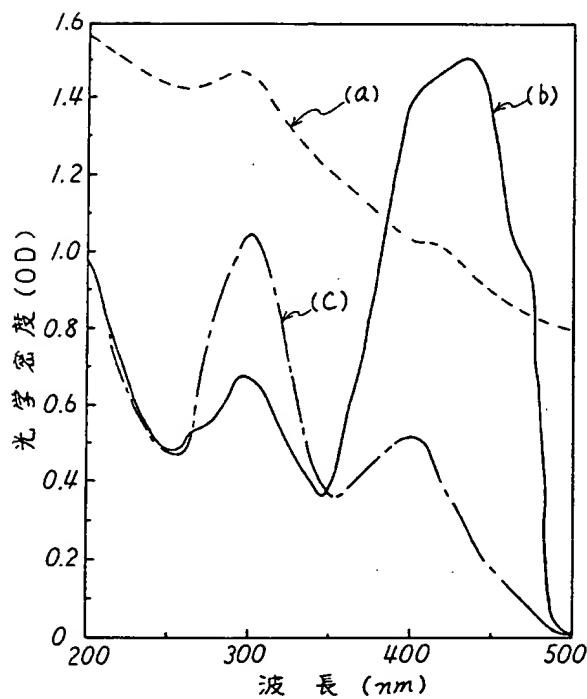
第 5 図



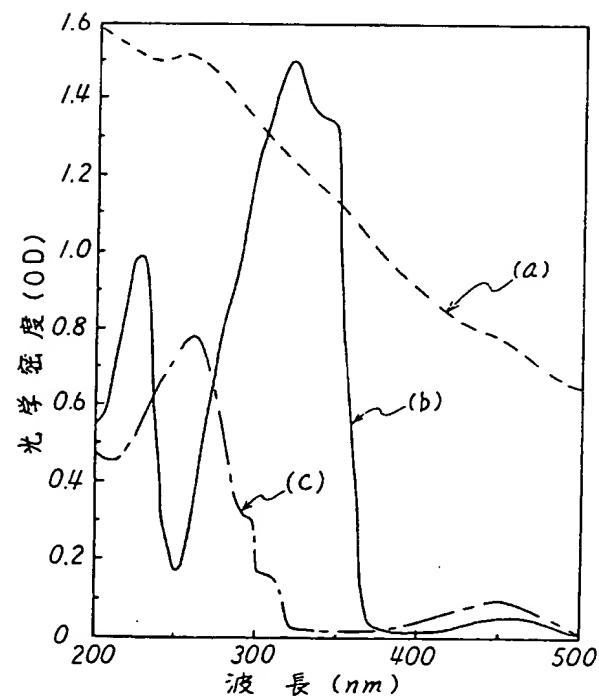
第 6 図



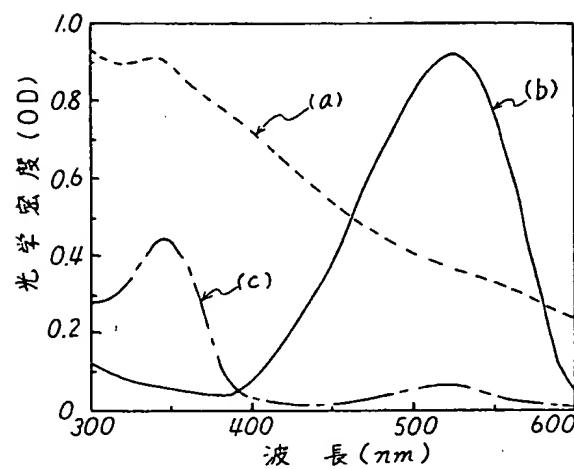
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図